



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 700 985 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(51) Int. Cl.⁶: C10L 1/22, C10L 10/00

(21) Anmeldenummer: 95113660.5

(22) Anmeldetag: 31.08.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 09.09.1994 DE 4432038

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Oppenländer, Knut, Dr.
D-67061 Ludwigshafen (DE)
- Günther, Wolfgang, Dr.
D-67582 Mettenheim (DE)

- Henne, Andreas, Dr.
D-67433 Neustadt (DE)
- Menger, Volkmar, Dr.
D-67434 Neustadt (DE)
- Becker, Rainer, Dr.
D-67098 Bad Dürkheim (DE)
- Reif, Wolfgang, Dr.
D-67227 Frankenthal (DE)
- Thomas, Jürgen, Dr.
D-67136 Fussgönheim (DE)
- Schwahn, Harald, Dr.
D-69168 Wiesloch (DE)
- Henkes, Erhard, Dr.
D-64683 Einhausen (DE)

(54) Polyetheramine enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren

(57) Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe
Mengen von Polyetheraminen I



wobei

R¹ einen C₂- bis C₃₀-Alkylrest bezeichnet,
R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-
bis C₈-Alkyl, einen Aminoalkylenrest der
allgemeinen Formel II



oder einen Polyaminoalkylenrest der allge-
meinen Formel III



in denen R⁴ für einen C₂- bis C₁₀-Alkylen-
rest steht, R⁵ und R⁶ unabhängig vonein-
ander Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl
bedeuten und m eine Zahl von 2 bis 8
bezeichnet, bedeuten,

Bu einen aus Butylenoxid stammenden Buty-
lenrest bezeichnet und

n für eine Zahl von 12 bis 28 steht.

EP 0 700 985 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, welche geringe Mengen von Polyetheraminen der allgemeinen Formel I

- 5



in der

10 R₁ einen C₂- bis C₃₀-Alkylrest bezeichnet,
R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

- 15



oder einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

- 20



20 in denen R⁴ für einen C₂- bis C₁₀-Alkylenrest steht, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl bedeuten und m eine Zahl von 2 bis 8 bezeichnet, bedeuten,
Bu einen aus Butylenoxid stammenden Butylenrest bezeichnet und
n für eine Zahl von 12 bis 28 steht,

- 25

enthalten.
Aus der EP-A 310 875 sind Polyetheramine des obigen Typs mit aus Propylenoxid oder Butylenoxid stammenden Alkylenresten als ventilreinigende Additive für Ottokraftstoffe bekannt. Der Alkorylierungsgrad ist dort mit 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 30 angegeben. Als Beispiel B wird ein mit Butylenoxid umgesetztes und anschließend mit Ammoniak aminiertes iso-Tridecanol des Molgewichtes 730 beschrieben, woraus ein Butoxylierungsgrad von ca. 7,5 errechnet werden kann.

- 30

Derartige Polyetheramine haben zwar schon im Prinzip eine gute ventilreinigende Wirkung, jedoch ist eine weitere Verbesserung noch wünschenswert. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Kraftstoffadditive bereitzustellen, die eine solche weitere Verbesserung bewirken.

Demgemäß wurden die oben definierten Polyetheramine I enthaltenden Kraftstoffe gefunden.

- 35

Der Rest R₁ bezeichnet vorzugsweise C₈- bis C₂₀-Alkyl, insbesondere C₉- bis C₁₅-Alkyl, vor allem C₁₁- bis C₁₄-Alkyl; ganz besonders bevorzugt wird C₁₃-Alkyl. Der meist langkettige Rest R₁ kann linear oder vorzugsweise verzweigt sein.

Stehen die Reste R² und R³ oder einer der Reste R² oder R³ nicht für die (Poly)Aminoalkylenreste II bzw. III, bedeuten sie bzw. bedeutet er vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl, oder insbesondere Wasserstoff.

- 40

Das Brückenglied R⁴ steht vorzugsweise für lineares oder verzweigtes C₂- bis C₄-Alkylen, insbesondere für 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen.

Die Zahl m ist eine ganze Zahl und bezeichnet vorzugsweise eine Zahl von 2 bis 6, vor allem von 2 bis 4.

Die Reste R⁵ und R⁶ bedeuten vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl, oder insbesondere Wasserstoff.

- 45

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten beide Reste R² und R³ Wasserstoff oder einer der Reste bedeutet Wasserstoff und der andere 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl oder 3-(N,N-Dimethylamino)propyl. Die letztgenannten Reste leiten sich von den Diaminen 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylenediamin bzw. 3-(N,N-Dimethylamino)propylamin ab.

Der Butoxylierungsgrad n beträgt vorzugsweise 18 bis 25, insbesondere 20 bis 23, vor allem 22. Dabei stellt n einen Durchschnittswert für eine statistische Verteilung von Butoxylierungsprodukten dar.

- 50

Die Polyetheramine I werden zweckmäßigerweise - wie in der EP-A 310 875 beschrieben - durch Umsetzung von Alkoholen der Formel R₁-OH mit Butylenoxid, wobei hier 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder Gemische hieraus zum Einsatz kommen können, und anschließende Aminierung mit Ammoniak oder Aminen der Formel NHR²R³ hergestellt.

- 55

Als Kraftstoffe kommen verbleite und unverbleite Normal- und Superbenzine in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyl-tert.-butylether, enthalten. Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheraminen I enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weiter Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien oder weitere Detergentien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Erhöhung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Als Antioxidantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie para-Phenyldiamin, Dicyclohexylamin, Morphin oder Derivate dieser Amine zu nennen. Auch phenolische Antioxidantien wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure und deren Derivate werden Kraftstoffe zugesetzt.

Als Vergaser-, Injektor- und Ventildetergentien sind ferner gegebenenfalls Amide und Imide des Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrids, Poly(iso)butenamine, Poly(iso)butenpolyamine sowie langkettige Carbonsäureamide und -imide in den Kraftstoffen enthalten.

Als Trägeröle für Konzentrate der erfundungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine I können Mineralöle des Viskositätsbereiches SN 500-900, aber auch Brightstock und Syntheseöle wie Polyalphaolefin, Trimellithsäureester oder Polyether eingesetzt werden. Die Ester sollten möglichst langkettige, verzweigte Alkohole mit mehr als 8 C-Atomen, die Polyether vorzugsweise langkettige Starter und hohe Propylenoxid- oder Butylenoxid-Gehalte im Molekül enthalten.

Die Kraftstoffe enthalten die Polyetheramine I in der Regel in Mengen von 10 bis 2000 ppm, bezogen auf das reine Polyetheramin. Meist sind aber bereits 20 bis 1000 ppm, vorzugsweise 40 bis 400 ppm, ausreichend.

Die erfundungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine I dienen in den Kraftstoffen hauptsächlich als ventilreinigende Additive, d.h. als Detergentien. Sie können aber auch teilweise die Funktion von Trägerölen für weitere Detergentien ausüben.

Die beschriebenen Kraftstoffe können ein bestimmtes Polyetheramin I oder eine Mischung aus mehreren Polyetheraminen I enthalten.

Im folgenden wird die Wirkung der Polyetheramine I im Motor erläutert.

Herstellungsbeispiele

Gemäß den allgemeinen Herstellungsvorschriften der EP-A 310 875 für Polyether durch alkalikatalysierte Oxalkylierung und für Polyetheramine durch Umsetzung dieser Polyether mit Ammoniak unter reduzierenden Bedingungen wurden durch Umsetzung von 1 mol iso-Tridecanol (aus Tetramerpropylen) mit

- Beispiel A: 8 mol 1,2-Butylenoxid (zum Vergleich)
- Beispiel B: 22 mol 1,2-Butylenoxid (erfindungsgemäß)
- Beispiel C: 35 mol 1,2-Butylenoxid (zum Vergleich)

und durch anschließende Aminierung mit $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Raney-Nickel}$ die drei Polyetheramine A, B und C erhalten.

35 Motorische Prüfung

Die motorische Prüfung wurde auf einem Opel Kadett 1,2-l-Motor unter Verwendung des cyclischen Testprogramms CEC-F-04-A-87 durchgeführt. Die Gesamttestdauer betrug 40 Stunden. Das verwendete Benzin war marktübliches unverbleites Superbenzin und das verwendete Motorenöl das Referenzöl RL-139.

Die Auswertung der Einlaßventile erfolgte gravimetrisch. Dazu wurden die Einlaßventile nach dem Ausbau an ihrer Unterseite sorgfältig mechanisch von Ablagerungen aus dem Verbrennungsraum befreit. Danach wurden oberflächlich haftende, leicht-lösliche Anteile auf den Ventilen durch Eintauchen in Cyclohexan entfernt und die Ventile durch Schwenken an der Luft getrocknet. Diese Behandlung wurde insgesamt zweimal vorgenommen. Anschließend wurden die Einlaßventile gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz zwischen dem Ventilgewicht vor und nach dem Versuch ergab sich die Menge an Ablagerungen pro Einlaßventil. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabellen wiedergegeben.

ben.

Tabelle

Prüfung der Einlaßventilbelastung mit einem Opel Kadett 1,2-I-Motor auf dem Prüfstand mit jeweils 100 mg Polyetheramin pro kg unverbleitem Superkraftstoff gemäß DIN EN 228, 150 l, Motorenöl RL-139, Testdauer 40 Stunden		
Beispiel Nr.	Polyetheramin	Ventilablagerung mg/Einlaßventil
1	ohne (Grundwert)	491
2	A	294
3	B	19
4	C	283

15

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen von Polyetheraminen der allgemeinen Formel I



in der

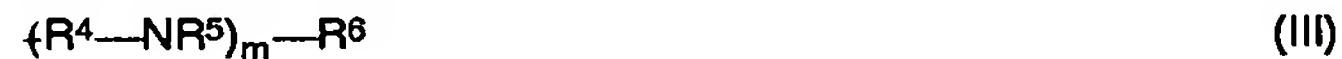
R¹ einen C₂- bis C₃₀-Alkylrest bezeichnet,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II



30

oder einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III



35 in denen R⁴ für einen C₂- bis C₁₀-Alkylenrest steht, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl bedeuten und m eine Zahl von 2 bis 8 bezeichnet, bedeuten,

Bu einen aus Butylenoxid stammenden Butylenrest bezeichnet und

n für eine Zahl von 12 bis 28 steht.

40 2. Kraftstoffe nach Anspruch 1, enthaltend Polyetheramine I, bei denen R¹ einen verzweigten C₉- bis C₁₅-Alkylrest bezeichnet.

45 3. Kraftstoffe nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend Polyetheramine I, bei denen beide Reste R² und R³ Wasserstoff bedeuten oder einer der Reste R² und R³ Wasserstoff und der andere 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl oder 3-(N,N-Dimethylamino)propyl bedeutet.

50 4. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend Polyetheramine I, bei denen der Butoxylierungsgrad n 20 bis 23 beträgt.

55 5. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend 10 bis 2000 mg pro kg Kraftstoff der Polyetheramine I.

6. Verwendung von Polyetheraminen I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als ventilreinigende Additive in Kraftstoffen für Ottomotoren.

55

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 3660

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, X	EP-A-0 310 875 (BASF) * das ganze Dokument *	1-6	C10L1/22 C10L10/00
X	US-A-4 247 301 (HONNEN) * das ganze Dokument *	1-6	
P, X	DE-A-43 09 074 (BASF) * das ganze Dokument *	1-6	
X	EP-A-0 100 665 (CHEVRON) * das ganze Dokument *	1-6	
A	EP-A-0 440 248 (KAO) * das ganze Dokument *	1-6	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)			
C10L			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort	Abschließendes der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	8. November 1995		De La Morinerie, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			